(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】特許公報（Ｂ２）	(12) [Kind of Document] Japanese Patent Publication (B2)
(11)【特許番号】第２５６９０９０号	(11) [Patent Number] 2nd 569090 number
(24)【登録日】平成８年（１９９６）１０月３日	(24) [Registration Date] 1996 (1996) October 3 days
(45)【発行日】平成９年（１９９７）１月８日	(45) [Issue Date] 1997 (1997) January 8 day
(54)【発明の名称】加硫方法	(54) [Title of Invention] VULCANIZATION METHOD
(51)【国際特許分類第６版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08J 3/24 CEW	C08J 3/24 CEW
B29C 35/02	B29C 35/02
C08J 3/24 CEY	C08J 3/24 CEY
// B29K 27:12	// B29K 27: 12
35:00	35: 00
【ＦＩ】	[FI]
C08J 3/24 CEW	C08J 3/24 CEW
B29C 35/02 7639-4F	B29C 35/02 7639-4F
C08J 3/24 CEY	C08J 3/24 CEY
【発明の数】１	[Number of Inventions] 1
【全頁数】５	[Number of Pages in Document] 5
(21)【出願番号】特願昭６２－３０９７２８	(21) [Application Number] Japan Patent Application Sho 62 - 309728
(22)【出願日】昭和６２年（１９８７）１２月９日	(22) [Application Date] 1987 (1987) December 9 day
(65)【公開番号】特開平１－１５２０１６	(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 152016
(43)【公開日】平成１年（１９８９）６月１４日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1989 (1989) June 14 day
(73)【特許権者】	(73) [Patent Rights Holder]
【識別番号】９９９９９９９９９	[Applicant Code] 999999999
【氏名又は名称】電気化学工業株式会社	[Name] DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA (DB 69-056-8985)
【住所又は居所】東京都千代田区有楽町１丁目４番１号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Yurakucho 1-4-1

(72)【発明者】

【氏名】近藤　武雄

【住所又は居所】東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社高分子開発研究所内

(72)【発明者】

【氏名】宮川　治郎

【住所又は居所】東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社高分子開発研究所内

(72)【発明者】

【氏名】篠原　勝明

【住所又は居所】東京都町田市旭町３丁目５番１号　電気化学工業株式会社高分子開発研究所内

【審査官】　寺本　光生

(56)【参考文献】

【文献】特開　昭６１－１７６６５２（ＪＰ，Ａ）

【文献】特開　昭５８－６３７４０（ＪＰ，Ａ）

【文献】プラスチック、３６〔２〕（１９８５）株式会

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】アルコキシアルキルアクリレート単量体単位を60重量%以上含有するアクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物の加硫において、ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上の温度で加硫することを特徴とする加硫方法。

【発明の詳細な説明】（従来の技術）

一般にアクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンドを行なって所期の加硫物を得る方法は、ポリフッ化ビニリデン樹脂を融点以上に加熱し、流動状態として樹脂とエラストマーの相互の混合を図るのが通例であり、更にこれを加硫する場合には、通常130℃から200℃の加硫温度の範囲での任意温度例えば加硫の熱媒

(72) [Inventor]

[Name] Kondo　Takeo

[Address] Inside of Tokyo Machida City Asahi-cho 3-Chome 5-1　Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) polymer developmental research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Miyagawa　Jiro

[Address] Inside of Tokyo Machida City Asahi-cho 3-Chome 5-1　Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) polymer developmental research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Shinohara　Katsuaki

[Address] Inside of Tokyo Machida City Asahi-cho 3-Chome 5-1　Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha (DB 69-056-8985) polymer developmental research laboratory

[Examiner]　Teramoto　Mitsuo

(56) [Citation(s)]

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 176652(JP,A)

[Literature] Japan Unexamined Patent Publication Showa 58 - 63740(JP,A)

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Vulcanization method which designates that it vulcanizes with temperature of themelting point or higher of polyvinylidene fluoride resin at time of vulcanizing blend of acrylic elastomerand polyvinylidene fluoride resin which alkoxy alkyl acrylate monomer unit 60 weight % or more are contained, as feature.

[Description of the Invention] (Prior Art)

Doing blend of acrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin generally, method whichobtains anticipated vulcanized product heated polyvinylidene fluoride resin to melting point or higher, fact that mutualmixture of resin and elastomer is assured as flowing state was thegenerally, when furthermore this is vulcanized, from 130 °Cwas usually decided with maximum

の最高温度等で決定されていた。

（発明が解決しようとする問題点）

所が該ブレンド物の加硫物は加硫条件により非常に引張特性のばらつきのあることが判明し、この改良を追求した結果本発明に達したものである。

（問題点を解決するための手段）

即ち、本発明はアクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物の加硫において、ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上の温度で加硫することを特徴とする加硫方法を提供するものである。

アクリル系エラストマーとはアクリル酸エステルを主成分とする重合体を指し、通常ポリフッ化ビニリデン樹脂とブレンドして耐燃料油の性能を高度に得る目的の場合には用いられるアクリル系エラストマーは、エチレン０～15重量%、カルボン酸ビニル０～40重量%、アクリロニトリル０～20重量%、アルコキシアルキルアクリレート60～100重量%を重合してなるものである。好ましいアクリル系エラストマーは、アルコキシアルキルアクリレート80～100重量%、アクリロニトリル０～20重量%、エチレン０～５重量%及び脂肪酸ビニル０～５重量%を重合してなるものである。更に望ましいアクリル系エラストマーはアルコキシアルキルアクリレート80～100重量%及びアクリロニトリル０～20重量%を重合してなるものであり、特に望ましいアクリル系エラストマーはアルコキシアルキルアクリレート85～95重量%及びアクリロニトリル５～15重量%を重合してなるものである。

本発明に用いられるフッ化ビニリデン樹脂はポリフッ化ビニリデン樹脂およびフッ化ビニリデンと他の共重合性モノマーとの共重合体を指し、他の共重合性モノマーとしてはヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレンビニルフロライド、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）、その他オレフィン類、アクリル酸エステルなどであり、これらの１種または２種以上が共重合に用いられる。

上記のように特に架橋性モノマーを共重合させないアクリル系エラストマーと、ポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物の加硫の場合、用いられる架橋剤は過酸化物である。

アクリル系エラストマーの作製の際に特別の架橋剤により架橋することのできる架橋性モノマーを共重合して

temperature etc of hot medium of option temperature for examplevulcanization in range of vulcanization temperature of 200 °C.

(Problem That Invention Seeks to Solve)

However, it is something which reaches to result this invention where asfor vulcanized product of said blend having scatter of tensile property verydepending upon vulcanization condition is ascertained, pursues this improvement.

(Means to Solve the Problems)

Namely, this invention is something which offers vulcanization method which designatesthat it vulcanizes with temperature of melting point or higher of polyvinylidene fluoride resin at thetime of vulcanizing blend of acrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin, as feature.

In case of objective where acrylic elastomer it points to polymer whichdesignates acrylic acid ester as main component, blends with polyvinylidene fluoride resinusually and obtains performance of resistance fuel oil high-level theacrylic elastomer which is used, polymerizing ethylene 0 to 15 wt% , vinyl carboxylate 0 to 40 wt% , acrylonitrile 0 to 20 wt% andthe alkoxy alkyl acrylate 60 to 100 wt%, is something which becomes. Desirable acrylic elastomer, polymerizing alkoxy alkyl acrylate 80 to 100 wt% , acrylonitrile 0 to 20 wt% , ethylene 0 to 5 wt% andthe aliphatic acid vinyl 0 to 5 wt%, is something which becomes. Furthermore, desirable acrylic elastomer polymerizing alkoxy alkyl acrylate 80 to 100 wt% and acrylonitrile 0 to 20 wt%,is something which becomes, especially, desirable acrylic elastomerpolymerizing alkoxy alkyl acrylate 85 to 95 wt% and acrylonitrile 5 to 15 wt%, is something which becomes.

Vinylidene fluoride resin which is used for this invention points to copolymer of polyvinylidene fluoride resinand vinylidene fluoride and other copolymerizable monomer, hexafluoropropylene , pentafluoropropylene , trifluoroethylene ,the trifluorochloroethylene , tetrafluoroethylene vinyl fluoride , perfluoro (methyl vinyl ether) and perfluoro (propyl vinyl ether), in addition it is aolefins and a acrylic acid ester etc as other copolymerizable monomer, it can use forcopolymerization these one, two or more kinds.

As description above in case of vulcanization of blend of theacrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin which do not copolymerize especially cross-linking monomer,the crosslinking agent which is used is peroxide.

Case of production of acrylic elastomer with special crosslinking agent copolymerizing cross-linking monomer which

、その架橋剤により架橋することがしばしば行なわれる。この場合には前記のアクリル系エラストマーの単量体成分の合計100重量部に対し、架橋性モノマーを0.1～10重量部共重合したアクリル系エラストマーを用い、この架橋性モノマーに対応する架橋剤によりアクリル系エラストマーの架橋を行うことができる。

架橋性モノマーの例としては、ジエン化合物、エポキシ基含有エチレン性化合物、カルボキシル基含有エチレン性化合物、活性ハロゲン含有エチレン性化合物等が挙げられるが、架橋性モノマーが本発明の加硫方法において加硫ができるものであれば本発明は有効であり、架橋性モノマーの種類は特に限定されない。

架橋性モノマーがジエン化合物の場合には、過酸化物および天然ゴム等に用いられる加硫剤が一般的に用いられ、エポキシ基含有エチレン性化合物の場合にはエポキシ樹脂に用いられる硬化剤の他、有機カルボン酸アンモニウム、ジチオカルバミン酸塩、第４級アンモニウム塩、グアニジン類、イオウ化合物、アルカリ土類金属水酸化物、鉛酸化物、酸化亜鉛を用いることができ、活性ハロゲン含有エチレン性化合物の場合には有機カルボン酸アンモニウム、有機カルボン酸アルカリ金属塩とイオウ化合物の組合せを用いることができる。

過酸化物を用いて加硫する場合には、過酸化物としては、一般にゴムの架橋に用いられるものが使用でき、特に制限しないが例えばジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α，α－ビス（ｔ－ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、2,5－ジメチル－2,5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、2,5－ジメチル－2,5－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３、1,1－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－3,3,5－トリメチルシクロヘキサン、ｎ－ブチル－4,4－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、2,2－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）オクタン等が挙げられる。

過酸化物の１分の半減期がポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上のものがより好ましい結果を与える。

過酸化物の量は制限しないが、通常アクリル系エラストマー100重量部に対し１～10重量部程度用いられる。

アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物を過酸化物によって架橋するときは、多官能性単量体を併用することがより効果的であり、その量

crosslinking can do, what crosslinking isdone is often done by crosslinking agent . In this case it is possible to do crosslinking of acrylic elastomer, iscopolymerized making use of acrylic elastomer which, corresponds to this cross-linking monomerwith crosslinking agent which vis-a-vis total 100 parts by weight of monomer component of theaforementioned acrylic elastomer, cross-linking monomer 0.1 to 10 parts by weight.

As example of cross-linking monomer, you can list diene compound , epoxy group-containing ethylenic compound , carboxyl group-containing ethylenic compound and active halogen-containing ethylenic compound etc, but cross-linking monomer if it is something which can dovulcanization in vulcanization method of this invention, this invention is effective, thetypes of cross-linking monomer especially is not limited.

When cross-linking monomer is diene compound, when it can use vulcanization agent which is usedfor peroxide and natural rubber etc generally, it is a epoxy group-containing ethylenic compound, other thanthe curing agent which is used for epoxy resin, be able to use organic carboxylic acid ammonium , the dithiocarbamic acid salt , quaternary ammonium salt , guanidine, sulfur compound , alkaline earth metal hydroxide , lead oxide and the zinc oxide, when it is a active halogen-containing ethylenic compound, combination of organic carboxylic acid ammonium , organic carboxylic acid alkali metal salt and thesulfur compound can be used.

When it vulcanizes making use of peroxide, be able to use, especiallyit does not restrict, but for example di-t-butyl peroxide , t-butyl cumyl peroxide , dicumyl peroxide , , - bis (t-butyl peroxy isopropyl) benzene and 2,5-di methyl - 2,5-di (t-butyl peroxy) hexane , 2,5-di methyl - 2,5-di (t-butyl peroxy) hexyne - 3, 1,1 - bis (t-butyl peroxy) - 3,3,5 - trimethylcyclohexane , n-butyl -4,4 - bis (t-butyl peroxy) valerate and 2,2 - bis (t-butyl peroxy) octane etc you can list those which are used for thecrosslinking of rubber generally as peroxide.

Half-life of 1 min of peroxide result whose those of themelting point or higher of polyvinylidene fluoride resin are more desirable is given.

It does not restrict quantity of peroxide. 1 to 10 parts by weight extent it is used vis-a-vis acrylic elastomer 100 parts by weight usually.

When crosslinking doing blend of acrylic type elastomer and polyvinylidene fluoride resin with theperoxide, from fact that polyfunctional monomer is jointly used is effective, asfor

はアクリル系エラストマー100重量部に対し15重量部以下が適量である。過剰の多官能性単量体は架橋物の可撓性を失うので望ましくない。多官能性単量体としてはトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートが最も効果的でトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,6ヘキサンジオールアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジアリルフタレート、1,2－ポリブタジエン等も適用可能である。

又、過酸化物架橋に際してラジカル捕捉剤やチオ尿素誘導体を併用することは架橋物の物性のバランスをとる上で有効であり、ラジカル捕捉剤はアクリル系エラストマー100重量部に対して３重量部以下、チオ尿素誘導体は５重量部以下の使用が望ましい。ラジカル捕捉剤を多量に用いると、過酸化物を消費し、架橋剤の物性のバランスをとる目的から逸脱する。チオ尿素誘導体も多量に用いると架橋剤の物性が却って低下する逆効果を生じる。前述の範囲内で単独あるいは併用するのが望ましい。

ラジカル捕捉剤としては一般に重合禁止剤又は、老化防止剤として用いられる化合物やイオウ又はイオウ含有化合物が用いられ、代表例としてフエノチアジン、２－６－ジ－ｔ－ブチル－Ｐ－クレゾールおよびゴム用加硫促進剤等のイオウ化合物が挙げられる。

この他にブレンド物の用途に適する様に、一般にゴム工業で用いられる種々の充填剤、可塑剤、加工助剤又は安定剤を添加することができる。

また必要に応じてニトリルゴム、水素添加ニトリムゴム、エピクロルヒドリンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、ブッ素ゴム等をブレンドすることも可能である。

充填剤の使用量はアクリル系エラストマー100重量部に対して５～300重量部添加するとブレンド状態及び加工性が向上して、より効果的なブレンドが可能になる。

可塑剤としては、本発明の目的を損わないもの、即ち、組成物に対して親和性のあるもの例えばα－オレフィンのオリゴマーあるいはポリブテン、ポリエーテル、ポリエステル等があげられる。

さらに、所望により他のゴム、例えば耐燃料油性のすぐれた他の種々のゴムとの混合も可能である。

quantity 15 parts by weight or less is suitable amount vis-a-vis acrylic type elastomer 100 parts by weight. Because polyfunctional monomer of excess loses flexibility of crosslinked product, it is notdesirable. trimethylolpropane trimethacrylate and trimethylolpropane triacrylate most being effective as polyfunctional monomer, also thetriallyl isocyanurate , triallyl cyanurate , triallyl trimellitate , trimethylolpropane triacrylate , 1,6 hexanediol acrylate , triethylene glycol diacrylate , the polyethylene glycol diacrylate , diallyl phthalate and 1,2 - polybutadiene etc are applicable.

To jointly use radical scavenger and thiourea derivative in case of also, peroxide crosslinking, it iseffective, when taking balance of property of crosslinked product, as forthe radical scavenger as for 3 parts by weight or less and thiourea derivative use of 5 parts by weight or less is desirablevis-a-vis acrylic elastomer 100 parts by weight. When radical scavenger is used for large amount, it consumes peroxide, itdeviates from object which takes balance of property of the crosslinking agent. When it uses also thiourea derivative for large amount, reverse effect where propertyof crosslinking agent decreases rather is caused. alone or it is desirable inside aforementioned range to jointlyuse.

As radical scavenger generally it can use compound and sulfur or sulfur containing compoundwhich are used as polymerization inhibitor or antioxidant it can list phenothiazine , the2 - 6-di - t-butyl - P - cresol and vulcanization accelerator or other sulfur compound for rubber as representative example.

In addition in order to be suited for application of blend, thevarious filler , plasticizer , processing aid or stabilizer which are used generally withthe rubber industry can be added.

In addition according to need nitrile rubber and hydrogenated Ni trim rubber , epichlorohydrin rubber , ethylene propylene rubber ,the butyl rubber an(ブッ element rubber etc also it is possible to blend.

Amount used of filler when 5 to 300 parts by weight it adds vis-a-vis acrylic elastomer 100 parts by weight theblend state and fabricability improving, compared to, effective blend becomespossible.

As plasticizer, those which do not impair object of this invention. Namely, you can list oligomer or polybutene , polyether and polyester etc of thing for example -olefin which has affinity vis-a-vis composition.

Furthermore, other rubber , also mixture with other various rubber wherethe for example fuel oil resistance is superior is possible with desire.

アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンドおよび他の配合剤の混練にはゴム工業で用いられる通常の機器は全て適用可能である。|

加硫温度は、ブレンドされるポリフッ化ビニリデン樹脂の融点以上であることが必要であり、好ましくは融点より10℃以上の温度が必要である。ポリフッ化ビニリデン樹脂が数種の異なった融点を有するものの混合物である時には、その混合物における最も高い融点以上であることが望ましい。最高融点を有する樹脂が僅少である時は、次に高い融点以上の温度でも良いが高めに設定することが好ましい結果を与える。|

また、ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点がある温度幅を有する時には、その最も高い温度以上であることが望ましい。

ポリフッ化ビニリデン樹脂の融点未満の加硫温度では、ブレンド物の加硫物の機械的特性が低下する。

（作用）

本発明の加硫方法により、アクリル系エラストマーとポリフッ化ビニリデン樹脂のブレンド物は機械的性質、耐燃料油性、耐溶剤キレツ成長性を高度に発揮する加硫物が得られる。

（実施例）

（１）－１　アクリル系エラストマーＡの製造

130のオートクレーブに水43kg、アクリロニトリル4kg、アクリル酸メトキシエチル36kg、ポリビニルアルコールとして電化ポバールＢ－05とＢ－17各700g、酢酸ナトリウム60g、硫酸第二鉄2g、エチレンジアミン四酢酸4g、助触媒90gを入れて撹拌混合し、オートクレーブの内温を45℃とした。オートクレーブ上部の空気を窒素置換した。

別途注入口より重合開始剤水溶液を注入して、重合を進行せしめ12時間で注入を終了した。生成した重合体乳化液に芒硝水溶液を添加して重合体を凝固させ、これを水洗、脱水乾燥した重合体をアクリル系エラストマーＡとして供試した。

（１）－２　アクリル系エラストマーＢの製造

130のオートクレーブにポリビニルアルコール2120gと酢酸ナトリウム86gを溶解して65kgになるように調製した

In blend of acrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resin and kneading of otherformulation conventional equipment which is used with rubber industry is all applicable.

As for vulcanization temperature, it is necessary, to be a melting point or higher of polyvinylidene fluoride resin whichthe blend is done temperature of 10 °C or higher is more necessary than the preferably melting point. When being a blend of those which possess melting point where polyvinylidene fluoride resindiffers several kinds, it is desirable to be a highest melting point or higher in blend. When resin which possesses maximum melting point barely is little, it is goodnext even with temperature above high melting point, but result whose it isdesirable to set to raising, is given.

In addition, when possessing temperature width which is melting point of the polyvinylidene fluoride resin, it is desirable to be highest temperature or higher.

With vulcanization temperature under melting point of polyvinylidene fluoride resin, mechanical property of vulcanized product ofthe blend decreases.

(Action or Working)

By vulcanization method of this invention, as for blend of acrylic elastomer and polyvinylidene fluoride resinthe vulcanized product which shows mechanical property, fuel oil resistance and solvent resistance definitionツ growth behaviorhigh-level is acquired.

(Working Example)

(1) Production of - 1 acrylic elastomer A

Electrification Poval B - 05 and B - 17 each 700g, inserting the sodium acetate 60g, iron(II) sulfate 2g, ethylenediamine tetraacetic acid 4g and cocatalyst 90g in autoclave of 130the water 43 kg, as acrylonitrile 4 kg, methoxyethyl acrylate 36 kg and poly vinyl alcohol, it agitatedmixed, designated internal temperature of autoclave as 45 °C. air of autoclave upper part nitrogen substitution was done.

Filling polymerization initiator aqueous solution from separate inlet port, advancing polymerization, it ended fill with 1 2 hours. Adding sodium sulfate water solution to polymer emulsion which it forms, clotting doing thepolymer, offering/accompanying you tried this water wash and dehydrationwith polymer which it dries as acrylic elastomer A.

(1) Production of - 2 acrylic elastomer B

Melting poly vinyl alcohol 2120g and sodium acetate 86g in autoclave of 130, in order tobecome 65 kg, while throwing

水溶液を投入し、撹拌しながら、酢酸ビニル8.6kgと２－メトキシエチルアクリレート34.6kgとクリシジルメタアクリレート160g、アリルグリシジルエーテル480gを加え乳化させ、オートクレーブ内を窒素ガスで置換後、エチレンモノマーを上部から圧入した。エチレン圧は重合温度55℃で45kg/cm^2になるように調節した。別途注入口より重合開始剤水溶液を数回にわたり分添し、約10時間で重合を停止し、脱モノマー、ボラックス３%水溶液による凝固、脱水を行ない、脱水乾燥した重合体をアクリル系エラストマーＢとして供試した。

（２）　アクリル系エラストマーとフッ化ビニリデン樹脂のブレンド及び試験

表１に示す各種のフッ化ビニリデン樹脂と前記のアクリル系エラストマーＡを表１に示す配合処方で、下記のようにして混練し種々の加硫条件で加硫物を作製し、物性を測定した。

（ｉ）混練り

３ニーダーを用いアクリル系エラストマー（生ゴム）1400gをベースに生ゴム投下し、１分間素煉りした後、表１に示す各種のポリフッ化ビニリデン樹脂と、過酸化物を除く全配合剤を投下した後３分混練し、ハキ入れを３分した後排出を行なった。混練温度は表１に示した。

排出したブレンド物は40℃で10インチロールにしシーティングを行ない、放冷後、再度40℃でインチロールに巻付け、過酸化物の混練を行ない分出しした。

（３）　加硫物の物性測定方法

物性

加硫を行なった後、常温にて１日放置後JIS　K6301にて測定した。

溶剤キレツ成長

イソオクタン40、トルエン60の体積比の混合溶剤を40℃に保ち、加硫した試料よりJIS1号ダンベルを打抜き、その中心にIJK　K6301デマーシャ屈曲試験と同様の切傷をつけ、所定の延伸率に設定後混合溶媒に浸漬して切断までの時間を測定した。

aqueous solution which it manufactures,agitating, emulsifying including vinyl acetate 8.6 kg and 2 - methoxyethyl acrylate 34.6 kg and glycidyl methacrylate 160gand allyl glycidyl ether 480g, inside autoclave with nitrogen gas after substituting, thepressure insertion it did ethylene monomer from upper part. In order with polymerization temperature 55 °C to become 45 kg/cm2, you adjusted ethylene pressure. addition it did polymerization initiator aqueous solution over several times from separate inlet port,stopped polymerization with approximately 10 hours, it did clotting and dehydration due to monomer removal and borax 3 % aqueous solution, offering/accompanying ittried dehydration with polymer which is dried as acrylic elastomer B.

(2) Blend and test of acrylic elastomer and vinylidene fluoride resin

With various vinylidene fluoride resin which are shown in Table 1 and combination formulation whichshows aforementioned acrylic elastomer A in Table 1, vulcanized product was producedwith various vulcanization condition kneading as description below, property was measured.

(I) Mixture

Uncured rubber it dropped acrylic elastomer (uncured rubber)1400g in base making use of 3 kneader,the 1 minute eleme煉り after doing, after dropping various polyvinylidene fluoride resinwhich are shown in Table 1 and all additive which excludes peroxidethe 3 min it kneaded, 3 min after doinハキ inserting itdischarged. It showed kneading temperature in Table 1.

With 40 °C it designated blend which it discharges as the10 inch roll and did sheeting, after cooling, wound around inch rollfor second time with 40 °C, did kneading of peroxide and thesheeting-out did.

(3) Physical measurement method of vulcanized product

Property

After vulcanizing, with ambient temperature after 1 day leaving it measured withthe JIS K6301 .

Solvent definitionツ growth

It maintained mixed solvent of volume ratio of isooctane 40 and toluene 60 at the40 °C, JIS No.1 dumbbell it attached cut which is similar to IJK K6301 falserumor - plain gauze bending test in blanking and center from thesample which is vulcanized, in specified draw ratio after setting soaked in themixed solvent and measured time to cutting.

耐燃料油性

耐燃料油性はFuel C（イソオクタン／トルエン50/50体積%）およびFuel C/エタノール80/20体積%の混合液に40℃70時間浸漬した後の体積変化（ΔV）を求めた。

（4） 結果を表１及び表２に示す。

Fuel oil resistance

Fuel oil resistance 40 °C 7 0 hour after soaking, sought volume change (V) from mixed solution ofthe Fuel C(isooctane / toluene 50/50 vol%) and Fuel C/ ethanol 80/20 vol%.

(4) Result is shown in Table 1 and Table 2.

表 1

	試験番号	（実施例）1	（比較例）2	（実施例）3	（実施例）4	備考
配合(重量部)	アクリル系エラストマーA	100	100	100	100	1)融点165～170℃
	KYNAR #740 1)	50	50	—	—	2) 〃 141～145℃
	KYNAR #2800 2)	—	—	70	—	3) 〃 162℃
	Solef #11010 3)	—	—	—	70	
	ステアリン酸	1	1	1	1	
	ナウガード#445 4)	1	1	1	1	
	シースト#3 5)	50	50	50	50	混練温度165℃
	RS−107 6)	15	15	15	15	
	HV−100 7)	—	—	10	10	
	EP 0045 8)	—	—	10	10	
	TMPT 9)	2	2	2	2	
	TMU 10)	0.5	0.5	0.5	0.5	
	フェノチアジン	0.5	0.5	0.5	0.5	
	V−40 11)	8	8	8	8	混練温度40℃
加硫条件	温度 (℃)	170	150	160	165	
	時間 (分)	20	60	30	60	
加硫物の物性	100%引張応力 (kg／cm)	95	—	45	42	
	引張強さ (kg／cm)	181	240	100	122	
	伸び (%)	390	70	450	680	
	硬さ	84	86	80	79	
	溶剤キレツ成長性延伸率40% (sec)	80000	×	80000より大	80000より大	
	耐燃料油性					
	耐Fuel C ΔV (%)	14	17	19	20	
	耐Fuel C／EtoH ΔV (%)	36	48	39	47	

表　　2

	試験番号	（実施例）5
配合（重量部）	アクリル系エラストマーB	100
	Solef #11010	70
	ステアリン酸	1
	ニッケルジチオカーバメート	1
	シースト#6	40
	RS−107	15
	（加硫剤）	
	ジフェニルグアニジン	2
	安息香酸アンモニウム	0.5
	1−シアノエチル2−メチルイミダゾール	0.5
	ラウリル硫酸ナトリウム	1
	パルカー12)	0.1
加硫条件	プレス 温度 （℃）	170
	プレス 時間 （分）	20
	ギヤーオーブン温度 （℃）	150

	試験番号	（実施例）5
	時間（時間）	8
加硫物の物性	100%引張応力 （kg／cm²）	58
	引張強さ （kg／cm²）	151
	伸び （%）	580
	硬さ	80
	溶剤キレツ成長性延伸率40% （秒）	80000より大
	耐燃料油性	
	耐Fuel C ΔV （%）	20
	耐Fuel C／EtoH ΔV（%）	56

（註）実施例及び比較例において使用した配合例は次のとおり

1）PENNWALT社製、ポイフッ化ビニリデン|

2）PENNWALT社製、ポリフッ化ビニリデン|

3）SOLVAY社製、ポリフッ化ビニリデン

4）ユニロイヤル社製、Nalgard445

5）東海カーボン社製、HAFカーボンブラック

(註) As for combination example which is used in Working Example and Comparative Example following sort

1) PEN NWALT supplied , jauntily vinylidene fluoride

2) PEN NWALT supplied and polyvinylidene fluoride

3) SOL VA Y supplied and polyvinylidene fluoride

4) Uniroyal supplied and Nalgard445

5) Tokai Carbon Co. Ltd. (DB 69-056-9975) supplied and HA

	F carbon black
6）アデカアーガス社製、エステル系可塑剤	6) Adeka Argus K.K. (DB 70-137-6469) supplied and ester type plasticizer
7）日本石油化学社製、ポリブテン	7) Nippon Petrochemicals Co. Ltd. (DB 69-057-7689) supplied and polybutene
8）三井石油化学社製、エチレンプロピレンゴム	8) Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037) supplied and ethylene propylene rubber
9）トリメチロールプロパントリメタクリレート	9) trimethylolpropane trimethacrylate
10）トリメチルチオ尿素	10) trimethyl thiourea
11）日本油脂社製、過酸化物パーヘキサV－40	11) NOF Corporation (DB 69-055-2575) supplied and peroxide Perhexa V - 40
12）東洋化学社製、有機イオウ化合物	12) Toyo Chemical Co. Ltd. (DB 69-080-1014) supplied and organic sulfur compound